

CF0 14 183 US/no
09/487, 718

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 1月20日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第012506号

出 願 人

Applicant (s):

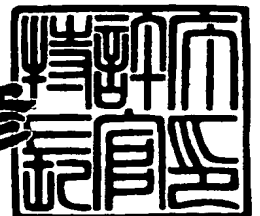
キヤノン株式会社



2000年 2月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3006046

【書類名】 特許願

【整理番号】 3749038

【提出日】 平成11年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/00
C03C 3/00

【発明の名称】 結晶作製装置及び結晶作製方法

【請求項の数】 26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 雨宮 光陽

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703882

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 結晶作製装置及び結晶作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記るつぼの温度変化を測定する手段と、

前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記結晶炉を制御する手段と、

を具備したことを特徴とする結晶作製装置。

【請求項 2】 前記結晶炉を制御する手段が、結晶成長速度を所定の値とするために用いる前記るつぼの引き下げ速度の制御手段であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 3】 前記結晶成長速度は、原料を入れないるつぼの温度と原料を入れた結晶成長中のるつぼの温度とを比較して算出された数値であることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶作製装置。

【請求項 4】 前記結晶成長速度は、模擬原料を入れたるつぼの温度と原料を入れた結晶成長中のるつぼの温度とを比較して算出された数値であることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶作製装置。

【請求項 5】 前記模擬原料が、 MgO 、 Al_2O_3 若しくはカーボンからなる固体又は粉体、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の結晶作製装置。

【請求項 6】 前記結晶成長速度は、前記るつぼの温度変化の時間変化から算出する手段により求められた数値であることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶作製装置。

【請求項 7】 前記るつぼの温度変化を測定する手段は、前記ヒーターの温度を測定し、該ヒーターの温度から前記るつぼの温度変化を算出する手段であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 8】 前記るつぼの温度変化を測定する手段は、前記るつぼと前記ヒーターとの間に設けた熱電対の温度を測定し、該熱電対の温度から前記るつぼ

の温度変化を算出する手段であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 9】 前記結晶炉で製造する結晶は、フッ化カルシウム結晶であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 1 0】 前記るつぼの温度変化を測定する手段は、前記るつぼ、前記ヒーター又は該るつぼ近傍に設けた測定用部材からの輻射熱を測定する放射温度計であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 1 1】 前記結晶炉を制御する手段が、前記ヒーターの温度を所定の値に保つために用いる温度制御手段であることを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製装置。

【請求項 1 2】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において

、

前記るつぼの温度変化を測定する手段と、

前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面の温度と該るつぼに入れた原料の融点とが一致するように、前記ヒーターの温度又は前記るつぼの引き下げ速度を制御する手段と、

を具備したことを特徴とする結晶作製装置。

【請求項 1 3】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において

、

前記るつぼの温度に対応する温度変化を測定する手段と、

前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面近傍のヒーターの温度及び温度勾配を制御する手段と、

を具備したことを特徴とする結晶作製装置。

【請求項 1 4】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた

結晶作製方法において、

前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記結晶炉の制御をすることを特徴とする結晶作製方法。

【請求項 1 5】 前記結晶炉の制御は、結晶成長速度を所定の値とするために行う前記るつぼの引き下げ速度の制御であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の結晶作製方法。

【請求項 1 6】 前記結晶成長速度を演算する方法は、原料を入れないるつぼの温度と原料を入れた結晶成長中のるつぼの温度とを比較する方法であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の結晶作製方法。

【請求項 1 7】 前記結晶成長速度を演算する方法は、模擬原料を入れたるつぼの温度と原料を入れた結晶成長中のるつぼの温度とを比較する方法であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の結晶作製方法。

【請求項 1 8】 前記模擬原料として、 MgO 、 Al_2O_3 若しくはカーボンからなる固体又は粉体、あるいはこれらの混合物を用いることを特徴とする請求項 1 7 に記載の結晶作製方法。

【請求項 1 9】 前記結晶成長速度を演算する方法は、前記るつぼの温度変化の時間変化を算出する方法であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 0】 前記ヒーターの温度を測定し、該ヒーターの温度から前記るつぼの温度変化を求めることを特徴とする請求項 1 4 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 1】 前記るつぼと前記ヒーターとの間に設けた熱電対の温度を測定し、該熱電対の温度から前記るつぼの温度変化を求めることを特徴とする請求項 1 4 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 2】 前記結晶炉において、フッ化カルシウム結晶を製造することを特徴とする請求項 1 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 3】 前記るつぼの温度変化は、前記るつぼ、前記ヒーター又は該るつぼ近傍に設けた測定用部材からの輻射熱を放射温度計で測定することによって求めることを特徴とする請求項 1 4 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 4】 前記結晶炉の制御は、前記ヒーターの温度を所定の値に保

つ制御であることを特徴とする請求項 1 4 に記載の結晶作製方法。

【請求項 2 5】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた結晶作製方法において、

前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面の温度と該るつぼに入れた原料の融点とが一致するように、前記ヒーターの温度又は前記るつぼの引き下げ速度を制御することを特徴とする結晶作製方法。

【請求項 2 6】 るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた結晶作製方法において、

前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面近傍のヒーターの温度及び温度勾配を制御することを特徴とする結晶作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結晶作製装置及び結晶作製方法に係る。より詳細には、屈折率の均質性に優れた大口径単結晶光学材を製造できる結晶作製装置及び結晶作製方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

本発明は上記技術分野の中でも主に半導体焼き付け装置の光学系用、単結晶光学材の作製装置及び作製方法に関するものである。近年、半導体焼き付け装置に高解像力が要求されるにつれて K r - F 線 (2 4 8 n m) 、 A r - F 線 (1 9 3 n m) 等より波長の短いエキシマレーザーの使用が求められつつある。これに伴い、これらの波長に対して高透過率かつ低分散である C a F ₂ の結晶である蛍石が注目されている。また、高解像力を達成するために、蛍石にも大口径の単結晶が光学材として要求されるようになっている。

【0 0 0 3】

従来、蛍石等の単結晶光学材は、るつぼ降下法（ブリッジマン法）で製造されている。その典型的な製造装置としては、例えば米国特許 2, 2 1 4, 9 7 6 号明細書に開示された図 7 に示す構造の装置が挙げられる。

【0 0 0 4】

図 7 の装置では、上下に 2 つのヒーターが設けられておりそれぞれ独立に制御される。そして、熱電対 4 1 はヒーター 1 a の上部に設けられその温度が一定となるようにヒーターの入力が制御されていた。

【0 0 0 5】

図 7 の装置は、チャンバ 1 4 とチャンバ内壁に取り付けられた断熱材 3 2、さらにその内側に配置されたグラファイト製のヒーター 1 a、1 b を備えている。チャンバ 1 4 を突き抜ける形でるつぼ支持棒 7 が設置され、るつぼ 3 を支えている。最初、蛍石の原料 4 である CaF_2 はるつぼ 3 に入れられ、ヒーター 1 a で囲まれた場所に設置される。るつぼ 3 はヒーター 1 a と 2 a から加えられる熱により原料 4 の融点（例えば蛍石では約 1360°C ）を越える温度まで加熱され熔融される。そのときのヒーター温度分布を図 8 に示す。図 8 において縦軸はチャンバ内の位置、横軸はヒーターの温度を示す。図 8 から分かるように、図 7 の装置はヒーター 1 a の下方の端部で急激に温度が減少するような構造を有しており、その近辺で結晶の凝固点がくるように更には適当な温度勾配をもつようにヒーター 1 a と 2 a の投入電力が調整されている。

【0 0 0 6】

図 7 の装置を構成するチャンバ 1 4 内は真空ポンプ（不図示）により $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度の真空に保たれている。るつぼ 3 を約数 mm/時 の低速で降下させる（回転を伴う場合もある）ことによってるつぼ 3 の中で結晶成長が行われる。るつぼ 3 は徐々にヒーター 1 a から抜けだし、るつぼ 3 の下方から冷却が行われる。結晶化は温度の低い底部から始められ、固相と液相の境界である結晶の成長点の固液界面が融液の最上部に達した時に終了する。

【0 0 0 7】

上記構成の装置からなる結晶炉を用い直径の大きな単結晶を作製しようとする

と、結晶成長中のるつぼの中心と周辺では温度が異なるので、得られた結晶に屈折率の不均一性が生じやすい。そのため、るつぼ内の温度分布を均一に、即ち等温線を結晶成長方向に対して水平な方向に平坦にする必要がでてきた。

【0008】

図10は、等温線の平坦化を図るために考案されたディスク型と呼ばれるるつぼである。図10のるつぼ3は熱伝導の良いディスク5と呼ばれる複数の板で仕切られており、ディスク5は中央に数mmの小孔が開けられた構造を成している。ディスク5の熱伝導が良いので、図7に示したブロック型るつぼに比べて CaF_2 の温度は平坦化し、しいては固液界面が平らになる。このような構造からなるディスク型のるつぼを備えた装置でも、ブロック型と同様にるつぼが徐々に引き下げられ結晶化が行われる。ディスク型のるつぼは、下方のるつぼのディスク5の中心の小孔で凝固した結晶が順次上のるつぼの種結晶となる点でブロック型のるつぼと異なるが、他の点ではブロック型のるつぼと同様である。るつぼが徐々に引き下げられ、全てのディスク5間の CaF_2 の結晶化が行われ固液界面が融液の最上部に達した時に終了する。

【0009】

次に、単結晶を得るための結晶炉の温度条件に関する従来技術について説明する。例えば、「結晶工学ハンドブック」（共立出版、781頁）にも記載されているように、るつぼが静止し新たな結晶成長が行われない場合には、結晶成長方向（図7における垂直方向）の温度勾配は図9（a）のようになっている。図9（a）において横軸は高さ、縦軸は温度であり、点線M-Pは融点を、点線L-Sは固液界面を示す。るつぼが下降し、結晶成長が行われる場合を考える。融解温度線の移動速度が固相の析出速度より速い場合の温度分布は図9（b）のようになり、液相内に点線M-Pより低い温度領域（厚さd：図中の斜線部）が存在する。この領域は過冷却状態で不安定な状態である。そのため通常の固液界面近傍の液相より多くの結晶核が析出しその方位は任意となり、それまでの固相の結晶方位と異なる方位をもつ寄生結晶(stray crystal)が成長することになる。

【0010】

上記寄生結晶の生成を防ぐには、融解温度線の移動速度を固相の析出速度と等

しくすることと、過冷却相の厚さ d を小さくすることが重要である。そのためには、固液界面近傍の温度勾配を大きくすることと、るつぼの引き下げ速度を制御し融解温度線の移動速度を固相の析出速度と等しくする必要がある。

【0011】

また、従来のるつぼ降下法（ブリッジマン法）では、結晶がるつぼ内にあることとるつぼの下方から結晶化が生じるので、引き下げ速度や温度制御を実施するための情報が得られなかった。そのため、るつぼ引き下げ速度と結晶成長速度が一致せず、図9（b）に示すような過冷却状態が生じても分からなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点を鑑みて為されたものであり、結晶の成長速度を測定しながら結晶の作製が可能で、るつぼ引き下げ速度を成長速度と一致するように制御することにより、過冷却領域を小さくして stray crystal の発生を防止できる、結晶作製装置及び結晶作製方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第一の結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記るつぼの温度変化を測定する手段と、前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記結晶炉を制御する手段と、を具備したことを特徴とする。

【0014】

本発明に係る第二の結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記るつぼの温度変化を測定する手段と、前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面の温度と該るつぼに入れた原料の融点とが一致するように、前記ヒーターの温度又は前記るつぼの引き下げ速度を制御する手段と、を具備したことを特徴とする。

【0015】

本発明に係る第三の結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記るつぼの温度変化を測定する手段と、前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面近傍のヒーターの温度及び温度勾配を制御する手段と、を具備したことを特徴とする。

【0016】

本発明に係る第一の結晶作製方法は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた結晶作製方法において、前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記結晶炉の制御をすることを特徴とする。

【0017】

本発明に係る第二の結晶作製方法は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた結晶作製方法において、前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面の温度と該るつぼに入れた原料の融点とが一致するように、前記ヒーターの温度又は前記るつぼの引き下げ速度を制御することを特徴とする。

【0018】

本発明に係る第三の結晶作製方法は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置を用いた結晶作製方法において、前記るつぼの温度変化を測定し、該測定結果をもとに、前記るつぼ内の固液界面の位置を推定し、該固液界面近傍のヒーターの温度及び温度勾配を制御することを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下では、本発明に係る結晶作製装置及び結晶作製方法について、図面を参照して述べる。

【0020】

本発明は、前述の過冷却領域を小さくするという目的のために、結晶成長速度を一定に保ち、さらには、固液界面付近の温度を制御しようとするものである。まず、結晶成長速度と固液界面の位置の求め方を述べ、次に制御方法を示す。

【0021】

1. 結晶成長速度と固液界面の位置の求め方

(1) 結晶成長速度の求め方

潜熱による温度変化の求め方は後述するとして、まず、潜熱による温度変化から結晶成長速度を求める方法を述べる。

【0022】

結晶成長が起きると液相から固相へ相変化を起こすので潜熱が発生する。この潜熱を測定できれば結晶成長速度が測定できる。潜熱が発生するとるつぼやヒーターの温度がわずかに上昇し、その上昇温度は結晶成長速度に比例することが分かった。即ち、

$$\Delta T = C_1 \cdot Q \cdot dV / dT \quad (1)$$

と表記できる。式(1)の記号「 \cdot 」はかけ算を表し、以後の各式においても同様とする。ここで、 Q は単位体積あたりの CaF_2 が凝固するときが発生する熱量、即ち単位体積あたりの融解熱であり、 V は結晶の体積である。 dV/dT は、単位時間あたりに増加した結晶の体積である。また、 C_1 は比例定数で、結晶炉とるつぼの構造によるもので、るつぼで発生した潜熱が外部(大気や冷却水)に放熱される値によって決定されるものであって、同一の結晶炉とるつぼを使用する限り一定と考えてよい。この比例定数は、計算でも求められるが、実験で求める方法を次に説明する。

【0023】

るつぼ全体の原料を固化させると潜熱による温度変化 ΔT は、図11のようになる。図11において横軸は時刻、縦軸は温度上昇値である。時刻 t_1 から固化が開始し、時刻 t_4 で全原料の固化が終了したと考えられる。温度変化 ΔT は時刻によって若干の変動がある。これは、潜熱が時刻によって変動していることを示している。しかし、最終的に発生する潜熱の量は作製された結晶の全体積に依

存するので、図 1 1 に示した斜線部の面積は固化した結晶の全体積に等しい。そこで、式 1 の両辺を時刻 t_1 から t_4 まで積分すると次式が得られる。

【0 0 2 4】

$$\int \Delta T dt = C_1 \cdot Q \cdot V_0 \quad (2)$$

ここで、 V_0 は固化した結晶の全体積である。従って式 (1) の未定定数 C_1 が決定され、次の式 (3) が得られる。

【0 0 2 5】

$$\Delta T = C_0 \cdot dV / dt \quad (3)$$

$$C_0 = \int \Delta T dt / dV \quad (4)$$

底が平面のるつぽの場合、るつぽの底面積を S 、成長した結晶の厚さを h とすると、

$$V = S \cdot H \quad (5)$$

であるので、両辺を時間で微分して、式 (1) に代入すれば

$$\Delta T = C_0 \cdot S \cdot dh / dt \quad (6)$$

と書ける。結晶成長速度を結晶が厚くなる速度 (dh / dt) とすると、次式が得られる。ここで、 C_0 は式 (4) で求めた値とする。

【0 0 2 6】

$$dh / dt = \Delta T / (C_0 \cdot S) \quad (7)$$

従って、 ΔT が求められれば、結晶成長速度が分かることになる。

【0 0 2 7】

次に、式 7 から結晶炉に対する固液界面の位置を求める。原料は最も温度が低い位置から固化し始めるので、るつぽを引き下げる場合るつぽの底から結晶成長が開始する。結晶の固化が開始した時刻 t_1 、結晶炉に対する (例えばチャンバの底から測定した高さ) るつぽの底の位置を y_0 とすれば、時刻 t における固液界面の位置 $y(t)$ は、次の式 (8) で表される。但し、積分範囲を t_1 (結晶成長開始時刻) から時刻 t とする。

【0 0 2 8】

$$\begin{aligned} y(t) &= \int (dh / dt) dt + y_0 \\ &= \int \Delta T / (C_0 \cdot S) dt + y_0 \quad (8) \end{aligned}$$

結晶成長が開始する時刻 t_1 の求め方は、次に温度変化 ΔT の求め方と合わせて説明する。

【0029】

図12に示すように、るつぼの中心から結晶成長が進行しやすいように、るつぼの底が円錐形状になっているものがある。この場合、結晶成長が高さ h_1 に達するまでの時間が無視できない時間がかかる場合、結晶成長速度として式(7)を使用できない。このような円錐型のるつぼでは、るつぼの底付近の円錐形の半張角を θ 、円錐形の高さを h_1 とすると、

$$V = (1/3) \cdot \pi \cdot h^3 \cdot \tan^2 \theta \quad (9)$$

となるので、これを式(3)に代入すれば、 $h < h_1$ では、

$$\Delta T = C_0 \cdot h^2 \cdot \tan^2 \theta \cdot dh/dt \quad (10)$$

が得られる。従って、 $h < h_1$ の範囲で結晶成長速度は式(11)で表記できる。

【0030】

$$dh/dt = \Delta T / (C_0 \cdot h^2 \cdot \tan^2 \theta) \quad (11)$$

但し、 C_0 は式(4)の $C_0 = \int \Delta T dt / dV$ で与えられるものとする。また、結晶の高さ h が、 h_1 より大きくなったら、結晶成長速度は式(7)で与えられる。ここで、 S は高さが h より上のるつぼの断面積である。

【0031】

(2) 潜熱による温度変化の求め方

潜熱による温度変化 ΔT の求め方を説明する。温度変化 ΔT を測定する方法は、大きく分けて2つの方法がある。以下では、まずるつぼの温度から潜熱による温度変化 ΔT を導く方法を説明した後、次にヒーター等の温度から潜熱による温度変化 ΔT を導く方法について述べる。

【0032】

《るつぼの温度から潜熱による温度変化 ΔT を導く方法》

図6は、るつぼの温度変化を示すグラフである。図6(a)は、るつぼの温度から潜熱による温度変化 ΔT を導く方法を示すグラフであり、縦軸はるつぼの温度、横軸は時間である。るつぼは、時間の経過とともに低温領域である下方へ降

【 0 0 3 3 】

に対応する時刻であった。具体的には、時刻 t_1 で結晶成長が始まり、そして時刻 t_4 で結晶成長が終了することが分かった。さらに、時刻 t_1 でるつぼ中心の 1

【0034】

図6 (b)において縦軸は温度上昇値 ΔT 、横軸は時刻を示す。しかし、るつぼの温度データである破線のデータは実際に存在しないので、このデータは過去の

【 0 0 3 5 】

たデータをもとにしてもよい。次の表1に、 CaF_2 やカーボン、 MgO 、 Al_2O_3 の熱容量と密度及びこれらの積を示すがいずれでも使用可能である。さらに

【 0 0 3 6 】

【表 1】

--	--	--	--

	熱容量 C	密度 ρ	$C \cdot \rho$
	[J/gK]	[g/cm ³]	[J/cm ³]
CaF ₂	1.28	3.0	3.8
カーボン	1.92	1.8	3.5
MgO	1.31	3.4	4.4
Al ₂ O ₃	3.79	1.3	4.8

【0037】

《ヒーターの温度から潜熱による温度変化 ΔT を導く方法》

ヒーターは一方向的にるつぽに熱を供給するのではなく、輻射によってるつぽとヒーターは熱交換を行っており、るつぽの温度上昇はそのままヒーターの温度上昇につながる。一方、ヒーターは固定されているので、るつぽのように移動に伴う温度変化はヒーターの温度に観察されない。るつぽの温度が上昇するとその分ヒーターの温度が上昇する。従って、オフセット量を除けば、直ちに、図6(b)のような潜熱による温度変化 ΔT が得られる。その際、るつぽの底近辺の高さにあるヒーターはるつぽの移動に伴って、ヒーターの温度が変化するので、るつぽの底より高い位置のヒーターの温度を測定するのが望ましい。

【0038】

上記いずれかの方法によって得られた潜熱による温度変化 ΔT を式(4)に従って時間で積分して式(1)の比例定数 C_0 を求める。潜熱による温度変化 ΔT は測定条件によって変化するので、比例定数 C_0 は、るつぽの温度を測定する場合とヒーターの温度を測定する場合など測定条件が変わる毎に求めるのがよい。

【0039】

さらに、式(8)に従って結晶成長中の固液界面の位置も求められる。

【0040】

2. 制御方法

次に、前述のようにして得られた結晶成長速度と固液界面の位置から寄生結晶(stray crystal)の発生を防止する結晶炉の制御方法を述べる。

【0041】

(1) 結晶成長開始における制御

るつぼの底の温度が結晶の融点に達したにもかかわらず、結晶成長（原料の固化）が開始しない場合、そのままるつぼを引き下げ続けると過冷却領域が増加することになる。そこで、るつぼの引き下げ速度を遅くする又はるつぼの引き下げを停止して結晶成長が開始するのを待つ。この場合、るつぼの中心温度を下げ結晶の開始を促してもよい。または結晶成長が開始し易いように、るつぼに穏やかな振動を与えてもよい。

【0042】

(2) 結晶成長速度を一定に保持する制御

ヒーターの温度が一定でかつるつぼの引き下げ速度 V_c が一定にもかかわらず、式(7)で与えられる結晶成長速度 (dh/dt) が小さくなれば、過冷却領域が増加している即ち結晶成長速度に対してるつぼの引き下げ速度が速すぎること示している。その場合、るつぼの引き下げ速度 v_c を遅くする。このように、結晶成長速度 (dh/dt) に一致するようにるつぼの引き下げ速度を制御することで、過冷却領域を小さくし、不本意に発生した結晶核より成長した寄生結晶の発生を防止しようとするものである。

【0043】

結晶成長速度を一定に保つためなら、結晶の成長速度の変化が0になるように、るつぼの引き下げ速度を制御してもよい。結晶成長速度の変化は、図6(a)を時間に対して微分または差分をとることで得られる。図6(a)の差分をとると図6(c)のようになる。横軸は時刻を縦軸は温度上昇差分 $(\Delta T/\Delta t)$ を示している。時刻 t_0 から t_1 の間は、単純にるつぼの下降によって一定値づつ温度が下がり、時刻 t_1 から t_2 は結晶成長開始で温度変化が大きい時刻、時刻 t_2 から t_3 の間は一定速度で結晶成長が進行する状態、時刻 t_3 から t_4 は結晶成長が終わる状態である。

【0044】

(3) 固液界面近くのヒーターの温度制御

式(8)によって得られた固液界面の高さ $y(t)$ が移動し、本来の温度から

ずれてしまった場合には、固液界面の高さ $y(t)$ 付近のるつぼの温度が融点になるように、ヒーターの温度を制御する。

【0045】

以下では、本発明に係る結晶作製装置について説明する。

【0046】

(第一の装置例)

図1は、本発明に係る装置の第一の実施形態を示す模式的な断面図であり、炉内の温度が高い第1の領域(高温領域)と温度が低い第2の領域(低温領域)に分けられ、それぞれ独立したヒーターによって温度が制御されている炉を有する場合を示す。図1の装置はるつぼ底部の温度を測定し、るつぼ引き下げ速度を制御するものである。

【0047】

図1において、1aと1bはそれぞれ第1と第2のヒーター、2aと2bは第1と第2のヒーター用電源、3はるつぼ、4はるつぼ内に入れられた原料、5はディスク、6は制御系、7はるつぼ支持棒、8はるつぼ下の断熱材、9は冷却水用の配管、10は冷却水用流路、11は冷却水流入口、12は流量調節バルブ、13は支持棒を通してるつぼを引き下げる昇降機構、31は真空チャンバ、32は断熱材、33は排気ポート、34は排気口である。

【0048】

31はステンレス等の金属からなる真空チャンバであり、排気ポート33を通して排気口34から真空に引かれチャンバ内の圧力は 10^{-5} Torr から 10^{-6} Torr に保たれる。32は断熱材で真空チャンバ31の内壁に取り付けられ、ヒーター1a、1bで発生した熱を外部に逃さない構造となっている。ヒーター1aと1bはカーボン等からなり、それぞれ2aと2bの電源を通して通電することで発熱する。さらに、発生した熱はヒーター内に置かれたるつぼ3に輻射によって供給される。るつぼ3は結晶の原料4と反応しないカーボン等の物質からなる。るつぼ3内には、結晶の原料4である CaF_2 が入れられている。さらにその下にはるつぼ3を支える支持棒7が取り付けられている。支持棒7は昇降機構13に取り付けられ、昇降機構13は制御系6の支持によって駆動され、るつ

ば 3 が上下される。

【0049】

発熱体であるヒーターとは別の温度制御体として、るつぼ支持棒 7 の内部に冷却水流路 10 が設けられている。流入口 11 から流入した冷却水は、制御バルブ 12 を通して、流路 10 内に流入し支持棒 7 の内部を通過しながら支持棒の熱を奪い排出口から排出される。冷却水による冷却能力は、一般には冷却水の温度と流量によって決まるが、本例は流量を流量調節バルブ 12 を制御系 6 で制御することで冷却能力が決定されるものとした。従って、るつぼの中心の温度が高すぎる場合は、流量調節バルブ 12 を開くことによって冷却能力を増加させ、るつぼ 3 の中心の温度を下げる事が可能である。

【0050】

また、るつぼ支持棒 7 には熱電対 41 が通されており、その先端がるつぼの底に接触しており、るつぼ底の中心の温度が測定できるようになっている。そして、熱電対 41 によって測定された温度は、温度測定器 43 に接続され測定された温度信号は制御系 6 に送られる。ここで、熱電対 41 が本発明に係るるつぼの温度変化を測定する手段であり、制御系 6 が前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記結晶炉を制御する手段である。

【0051】

次に、上記構成からなる装置の動作について説明する。

【0052】

まず、ヒーター 1a、1b に電力が供給され、るつぼ 3 が温められ内部の原料 4 である CaF_2 が十分に融解するまでその状態が保持される。原料 4 の熱容量が大きいことと放熱量が小さいことから、 CaF_2 が十分に融解し安定するまで、ヒーターのパワーを一定にしてから数時間から数日かかる。この間、るつぼ 3 の底部に取り付けられた熱電対 41 によってるつぼ 3 の底の温度が測定され、測定された温度データは測定器 43 を通して制御系 6 に送られ、るつぼ 3 の温度が記録されている。 CaF_2 が十分に融解し安定したかどうかは、るつぼ 3 の温度が経時変化しなくなったら安定したものと見なすことができる。

【0053】

もし、るつぼ 3 の中心の温度が最も低い状態、即ちるつぼ 3 の等温温度曲線が上に凸の状態でない場合は、制御系 6 がヒーターの電源 2 a にヒーター 1 a の電力を増加させるように指令を出すと同時にるつぼ支持棒 7 の冷却能力を増加させるために、流量調整バルブ 1 2 に流量を増加させる指令を出す。

【 0 0 5 4 】

るつぼ 3 の等温温度曲線が上に凸の温度分布を保ったまま原料を固化させるために、るつぼ 3 を引き下げるように制御系 6 から昇降機構 1 3 に指令が出される。その際、るつぼ 3 の引き下げ速度は 0. 1 mm/時間から 1 0 mm/時間である。しかし、るつぼ 3 の中心の方が周囲に比べて冷却しにくいために、引き下げ速度が大きすぎると中心の温度減少が追いつかなくなり等温温度曲線が上に凸の状態を保てなくなるので、その場合はるつぼ引き下げ速度を小さくする。

【 0 0 5 5 】

結晶成長が開始されると、るつぼ 3 の温度に図 6 の時刻 t_1 で見られるような温度変化が現れる。もし、融点に達しても結晶成長が開始されない場合は図 9 (b) のように、過冷却が生じている可能性があるので、るつぼ引き下げ速度を小さくし、過冷却領域を小さくしなければならない。さらに、支持棒 7 の内部の冷却水の流量を増加させるなどの制御を行うことで、結晶成長の開始を促してもよい。結晶成長が行われ、潜熱等によってるつぼ 3 の等温温度曲線が上に凸の状態を保てなくなったら、前述のような操作が行われ、常に等温温度曲線が上に凸の状態を保つ。

【 0 0 5 6 】

次に、図 6 (a) の時刻 t_2 の状態に入ったら、結晶の成長速度を一定に保つ。るつぼ 3 に取り付けた熱電対 4 1 から、測定器 4 3 を通して制御系 6 に送られてきたデータをもとに、前述した結晶成長速度と固液界面の位置の求め方によって、結晶成長速度 ($\Delta h / \Delta t$) を求める。その結果、もし (結晶成長速度) < (るつぼ引き下げ速度) となった場合は、るつぼ 3 の引き下げ速度が結晶成長速度と一致するように、るつぼ昇降機構 1 3 に制御系から指令を出し、るつぼ引き下げ速度を遅くする。

【 0 0 5 7 】

このようにして、時刻 t_4 まできたら結晶成長が完了する。途中、時刻 t_3 で結晶成長速度 ($\Delta h / \Delta t$) が変化しているが、これは結晶の終点であるので、 t_3 ではるつぼ 3 の引き下げ速度が遅くならないように適宜制御する。結晶成長速度が小さくなったときに、時刻 t_1 からるつぼが下がった距離が垂直方向のるつぼ 3 の長さと同しければ、結晶の終点と判断する。

【0058】

るつぼ 3 内の等温温度曲線がわずかに上に凸の分布を高精度に保つために、必要に応じてるつぼ 3 の側面やるつぼ 3 の底部に熱電対を設置しても構わない。

【0059】

(第二の装置例)

図 2 は、本発明に係る装置の第二の実施形態を示す模式的な断面図であり、るつぼ近傍の温度変化を測定することによりるつぼの温度変化を求め、るつぼ引き下げ速度を制御する点が第一の実施形態と異なる。

【0060】

従来の装置は、図 6 (a) に示すように、るつぼの温度は原料が結晶化するときが発生する潜熱による温度上昇のみを測定しようとしても、るつぼの温度から前述した結晶成長速度と固液界面の位置の求め方で示したデータ処理を行う必要があった。

【0061】

これに対して、本形態の装置では、るつぼ 3 の降下による影響を受けにくい位置に配した温度測定用の円筒 5 4 に熱電対 4 1 を設置する。また、原料が結晶化する位置に温度測定用の熱電対 4 1 を固定して設置し、その温度測定結果から直接潜熱による温度上昇を求めることができる。るつぼ 3 の温度が変化すると、るつぼからの輻射量が増加し、るつぼ 3 近傍に置かれた例えばカーボンからなる温度測定用の円筒 5 4 の温度を上昇させる。これにより、直ちに図 6 (b) に相当する測定結果が得られ、これをもとに、るつぼ 3 の引き下げ速度を制御する。

【0062】

また、本例では、温度測定用の円筒 5 4 をるつぼ 3 とヒーター 1 a、1 b との間の空間に挿入したが、空間が小さい場合や熱電対 4 1 の熱容量が小さい場合に

は、熱電対 4 1 を挿入するだけ、もしくは、温度変化測定用の小片（不図示）を用いてもよい。さらに、ヒーター 1 a 又は 1 b に直接熱電対 4 1 を取り付けても構わない。

【 0 0 6 3 】

（第三の装置例）

図 3 は、本発明に係る装置の第三の実施形態を示す模式的な断面図であり、放射温度計を用いてるつぼの温度を測定し、るつぼ引き下げ速度を制御する点が第一の実施形態と異なる。

【 0 0 6 4 】

図 3 の装置では、チャンバに放射温度計用の窓 5 1 を設け、窓 5 1 を通して放射温度計 5 2 でるつぼ 3 の温度を測定する。カーボンや原料から放出される粉塵やガスが放射温度計用の窓 5 1 に付着しないように、ヒーター 1 a と窓 5 1 の距離が適宜調整される。るつぼ 3 の温度が測定できるように、断熱材 3 2 とヒーター 1 a には小穴が開けられ直接、るつぼ 3 が見込めるようになっている。

【 0 0 6 5 】

放射温度計 5 2 で測定された温度は制御系 6 に送られ、前述した実施形態と同様に信号処理され、るつぼ 3 の引き下げ速度が制御される。

【 0 0 6 6 】

（第四の装置例）

図 4 は、本発明に係る装置の第四の実施形態を示す模式的な断面図であり、放射温度計を用いてるつぼの底の温度を測定し、るつぼ引き下げ速度を制御する点が第三の実施形態と異なる。図 4（a）は装置全体を示す図面であり、図 4（b）は放射温度計近傍を拡大した部分拡大図である。

【 0 0 6 7 】

図 4 の装置では、るつぼ 3 の支持棒 7 の下部に放射温度計 5 2 用の窓 5 1 が設けられ、るつぼ 3 の底の温度が測定できるようになっている。また、放射温度計用の窓 5 1 にカーボンが付着し、るつぼ 3 の温度を測定するつもりで窓 5 1 の温度を測定してしまうという問題を解決するために、図 4（b）に示すように窓 5 1 の直前には、シャッター 5 3 が取り付けられ、測定時のみ開かれ、るつぼ 3 の

底の温度が測定される。

【0068】

(第五の装置例)

図5は、本発明に係る装置の第五の実施形態を示す模式的な断面図である。この装置は、潜熱による温度変化 ΔT を測定し、その値と式(8)から固液界面の高さ $y(t)$ を求めて、固液界面付近のヒーター温度を制御する点が特徴である。

【0069】

上記従来技術で述べたように、過冷却領域が現れると固液界面の位置が融点の位置とずれてくる。そのため本例の装置では固液界面付近の温度を測定する。

【0070】

図5に示すように、ヒーター1は複数に分割され、各々のヒーター1a～1gに電源2a～2gが取り付けられ、電源2a～2gは制御系6によって制御される。これにより、るつぼ3内の原料4を任意の温度分布に制御できる。さらに、ヒーター1とるつぼ3との間には熱電対41が挿入されている。チャンバ31の底にはベローズ30が取り付けられ、ベローズ30の反対側のフランジから熱電対41が大気中に取り出されている。さらに、熱電対41を取り出しているフランジは、熱電対昇降機42に固定されており、熱電対41はチャンバーに対して上下可能な構造となっている。

【0071】

結晶成長が始まると潜熱による温度変化 ΔT が測定され、測定結果が制御系6に送られると式(8)で固液界面の高さが求められ、熱電対41の測温点である先端が固液界面の位置にくるように、制御系6から熱電対昇降機構42に指令が出され熱電対41が上下される。このようにして測定された固液界面付近の温度が融点より低い場合は、過冷却領域が発生している可能性が高いので、結晶成長が進行し融点の温度の位置に固液界面がくるまで、るつぼ3の引き下げが停止される。更に、固液界面付近のヒーター1の温度を下げ、結晶成長の進行を促し、融点の温度の位置に固液界面がくるようにして過冷却領域を小さくしてもよい。

【 0 0 7 2 】

また、固液界面付近の温度勾配が適切な値になるように、固液界面の上下のヒーター 1 の入力を制御し、過冷却領域を小さくしてもよい。この場合、複数の熱電対（不図示）を上下方向に配置すれば、固液界面の温度と同時に温度勾配も測定でき、さらに効率的である。

【 0 0 7 3 】

本形態では、上下可能な熱電対 4 1 をるつぼ 3 とヒーター 1 との間に配設して、固液界面の温度を測定したが、るつぼ 3 の側壁に複数の熱電対（不図示）を固定してもよい。固液界面の位置に熱電対の先端が無い場合、複数の測定値からデータ処理により補間して固液界面の温度を求めるのが望ましい。

【 0 0 7 4 】

以上、本発明に係る装置例を示したが、全ての実施形態において所望の温度分布が達成できるのであれば、図示したヒーターの構造にはよらない。例えば、第五の実施形態では、複数の分割されたヒーターの例を示したが、上下 2 分割されたヒーターでも構わないし、下部のヒーターがなく反射板によって所望の温度分布を作ってもよい。さらに、反射板の代わりに冷却水が流された冷却筒でもよい。

【 0 0 7 5 】

同様に、本発明に係る装置は、るつぼの構造によらず、ディスク型やるつぼの底が円柱の構造、円錐－円柱構造のるつぼ、あるいはるつぼの中間で直径が変化しているものなど、全てのるつぼに適用できる。

【 0 0 7 6 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、結晶の成長速度を測定しながら結晶の作製が可能となるので、るつぼ引き下げ速度と成長速度とを一致するように制御できる結晶作製装置及び結晶作製方法が得られる。特に、本発明に係る装置及び方法によれば、過冷却領域が小さくなるように制御できるので、寄生結晶の発生が防止され、大面積で良質な結晶を安定して作製することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る結晶作製装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図 2】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 3】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 4】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 5】

本発明に係る結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 6】

るつぼの温度変化を示すグラフである。

【図 7】

従来の結晶作製装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図 8】

従来の結晶作製装置を構成する炉内の温度分布を示すグラフである。

【図 9】

液相と固相の温度分布を示すグラフである。

【図 10】

従来の結晶作製装置の他の一例を示す模式的な断面図である。

【図 11】

潜熱による温度上昇を示すグラフである。

【図 12】

るつぼの一例を示す模式的な断面図である。

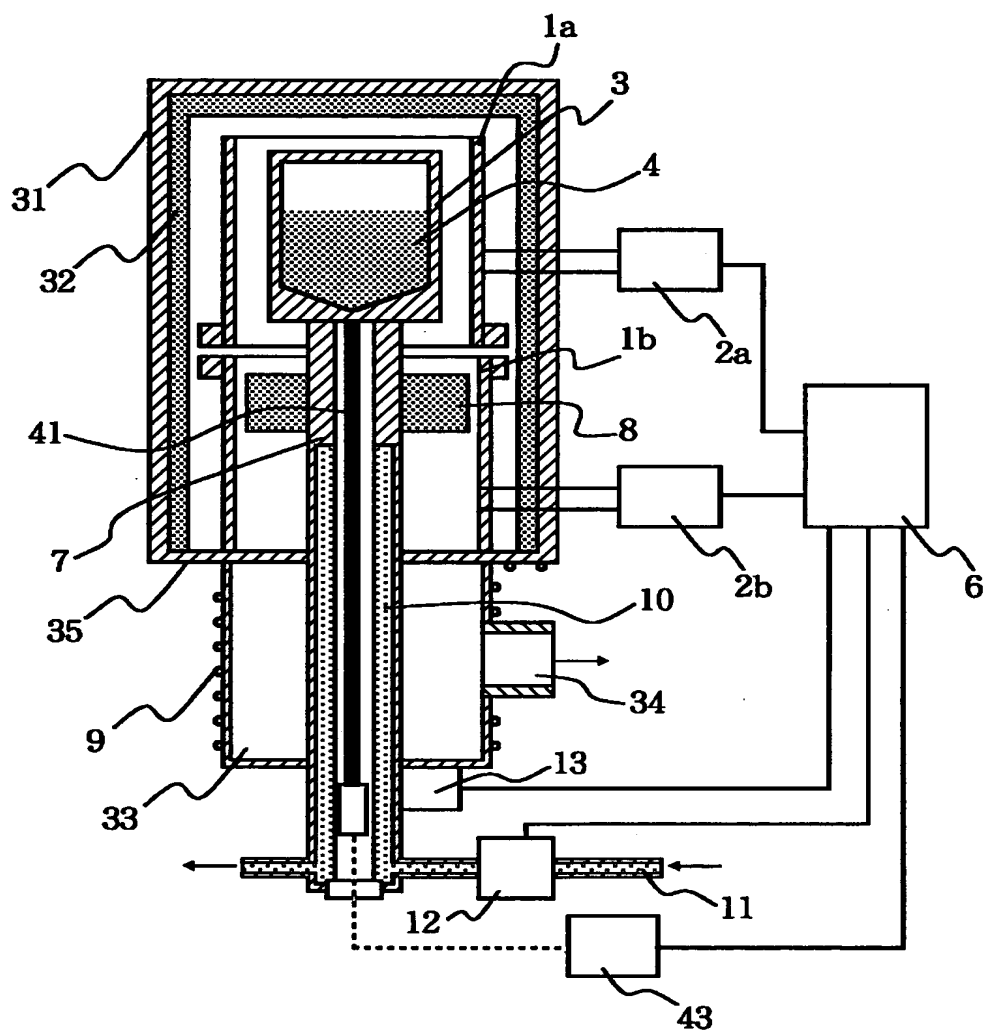
【符号の説明】

- 1 a、1 b、1 c、1 d、1 e、1 f、1 g ヒーター、
- 2 a、2 b、2 c、2 d、2 e、2 f、2 g 電源、
- 3 るつぼ、
- 4 原料、

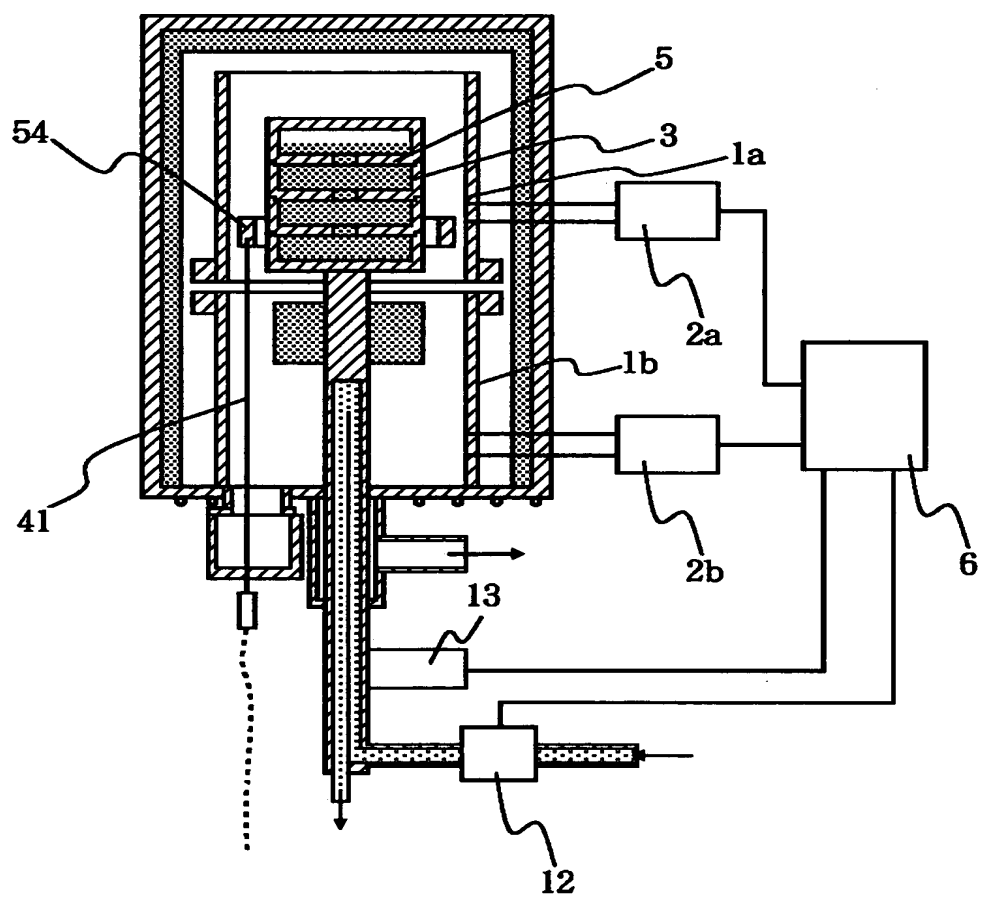
- 5 ディスク、
- 6 制御系、
- 7 支持棒、
- 8 るつぼ下の断熱材、
- 9 冷却水用の配管、
- 1 0 冷却水用流路、
- 1 1 冷却水流入口、
- 1 2 流量調節バルブ、
- 1 3 支持棒を通してるつぼを引き下げる昇降機構、
- 1 4 チャンバ、
- 3 0 ベローズ、
- 3 1 真空チャンバ、
- 3 2 断熱材、
- 3 3 排気ポート、
- 3 4 排気口、
- 3 5 ベースプレート、
- 4 1 熱電対、
- 4 2 熱電対昇降機構、
- 4 3 温度測定器、
- 5 1 窓、
- 5 2 放射温度計、
- 5 3 シャッター、
- 5 4 温度測定用の円筒。

【書類名】 図面

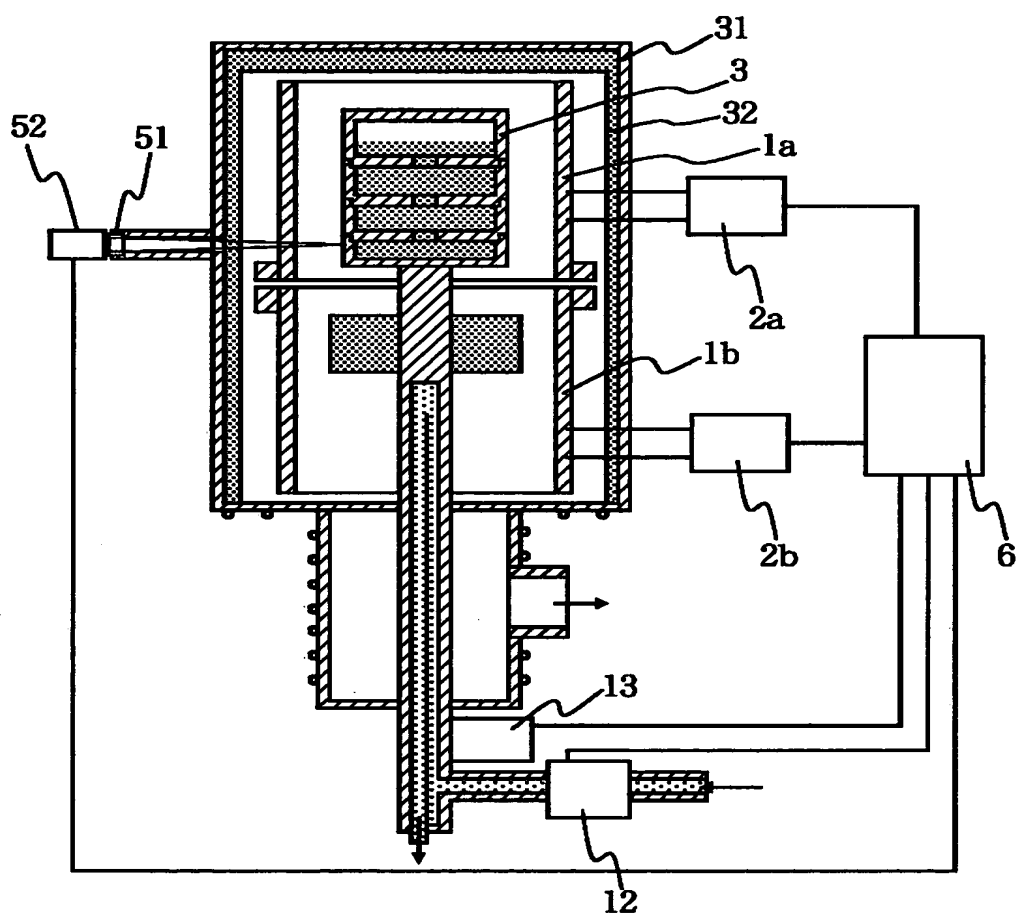
【図 1】



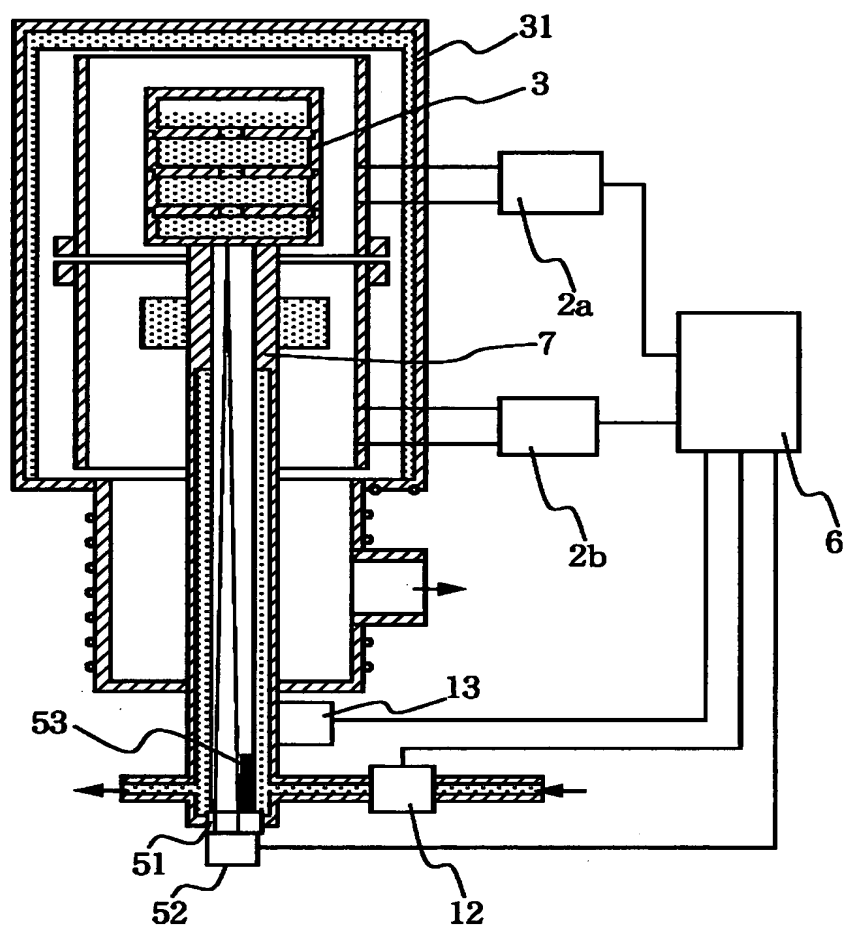
【図 2】



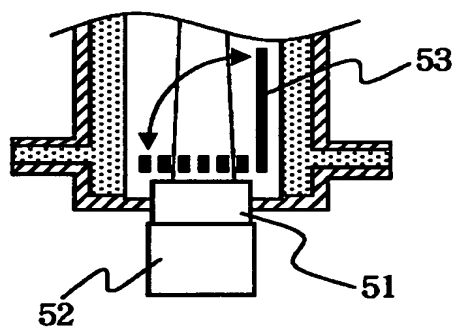
【図 3】



【図 4】

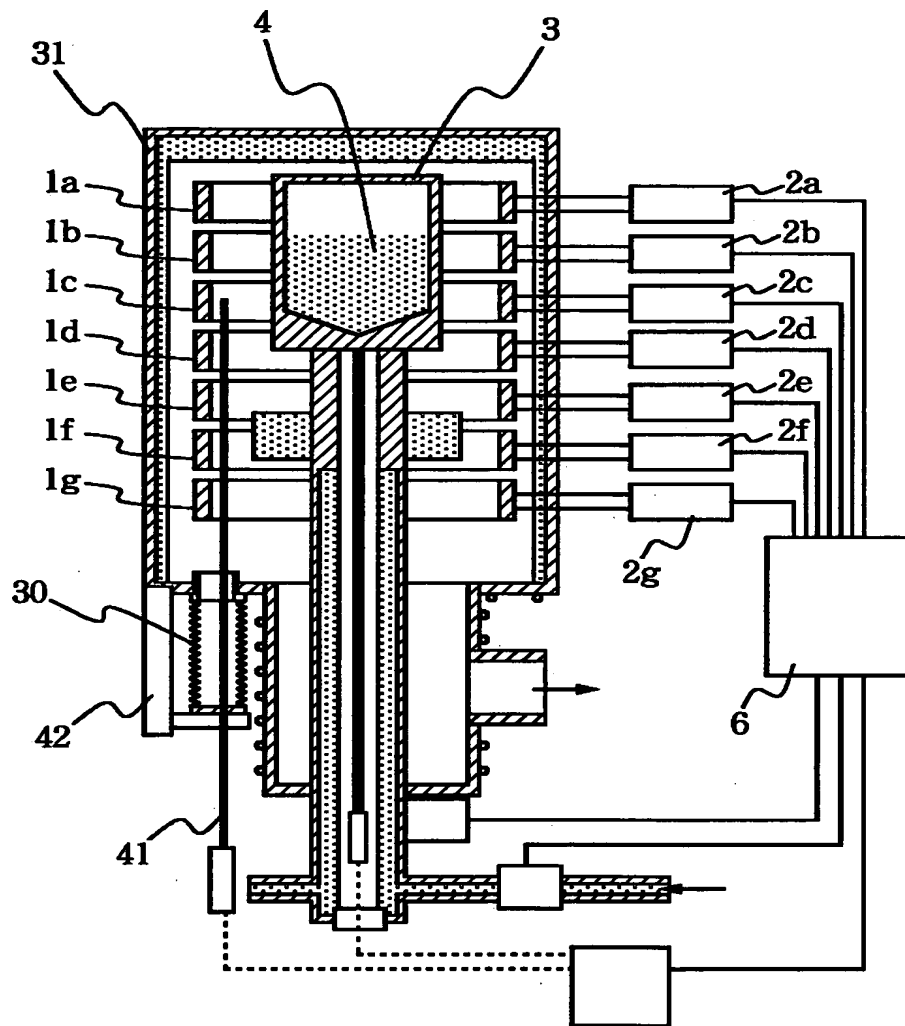


(a)

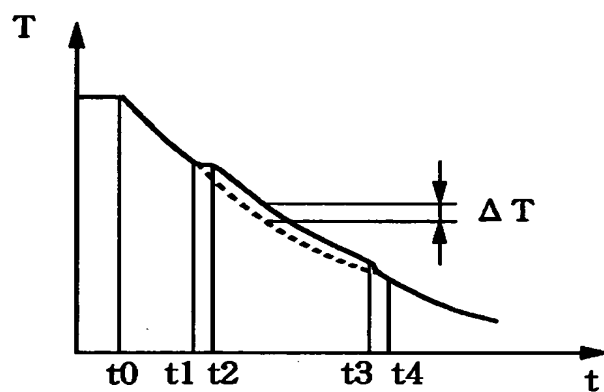


(b)

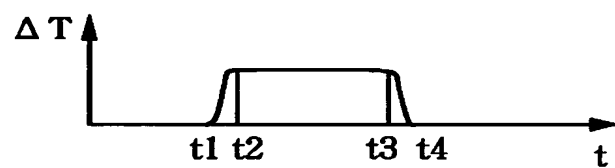
【図 5】



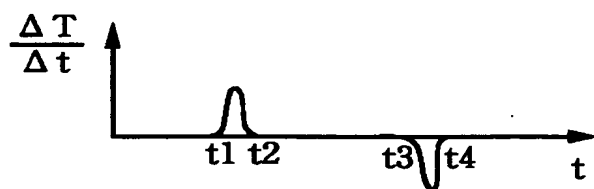
【图 6】



(a)

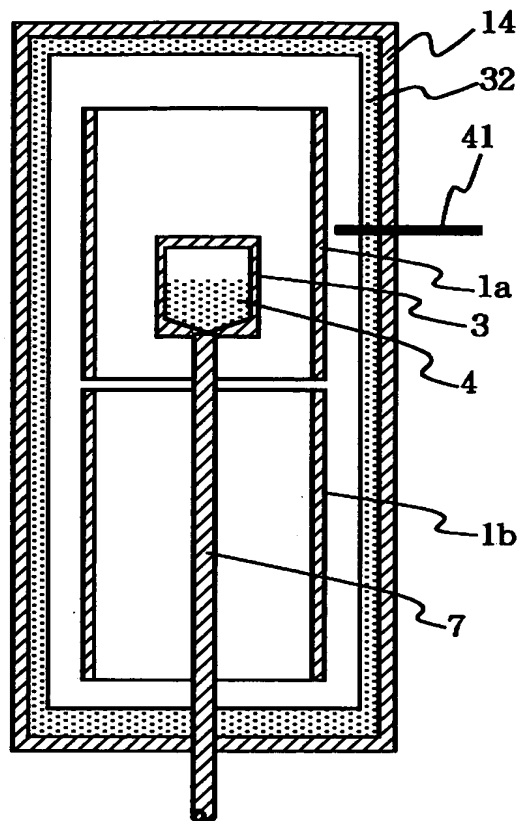


(b)

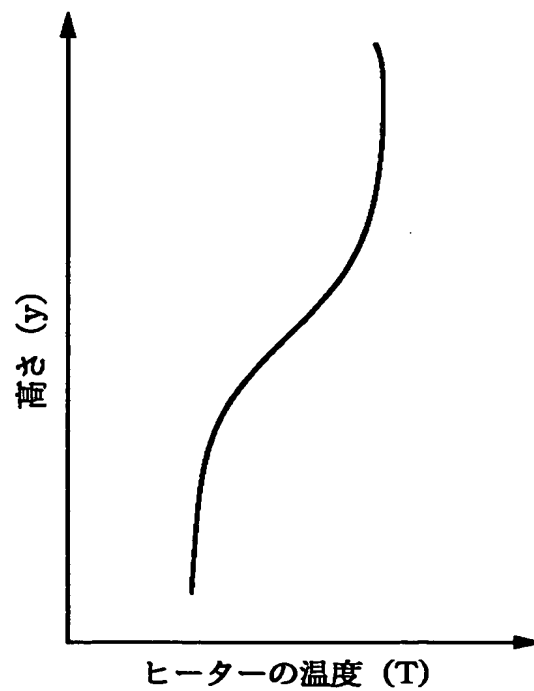


(c)

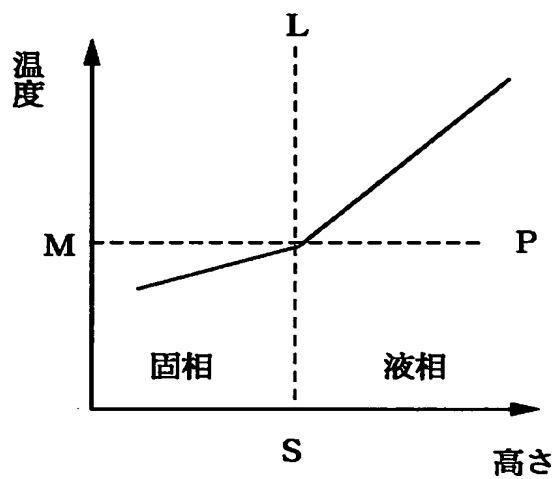
【図 7】



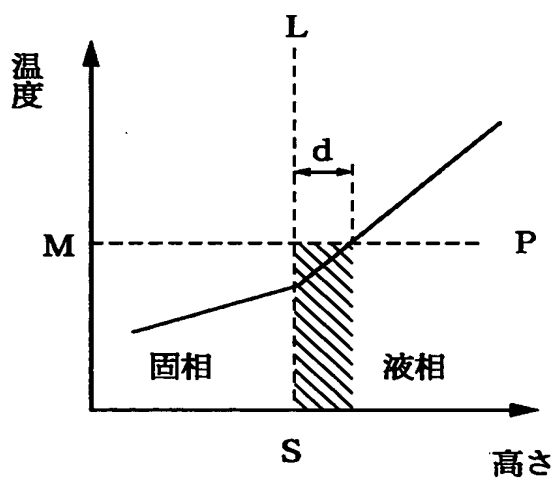
【図 8】



【図9】

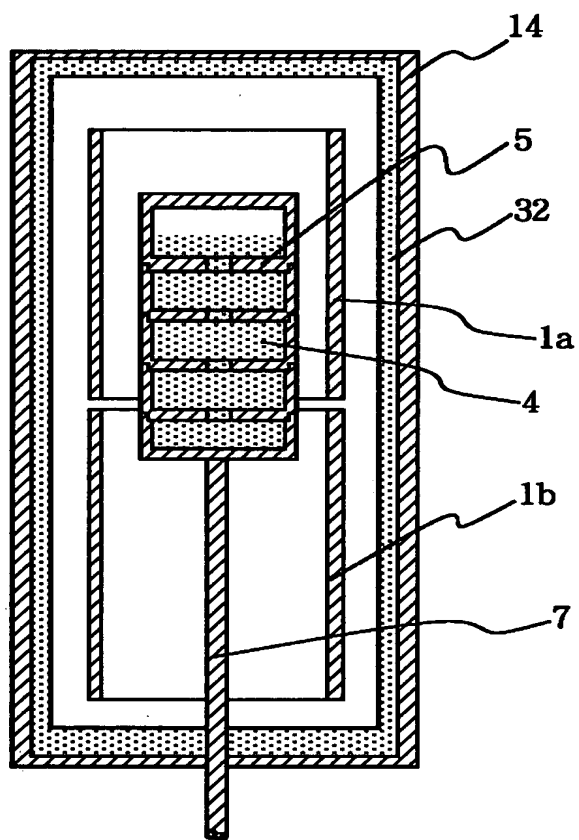


(a)

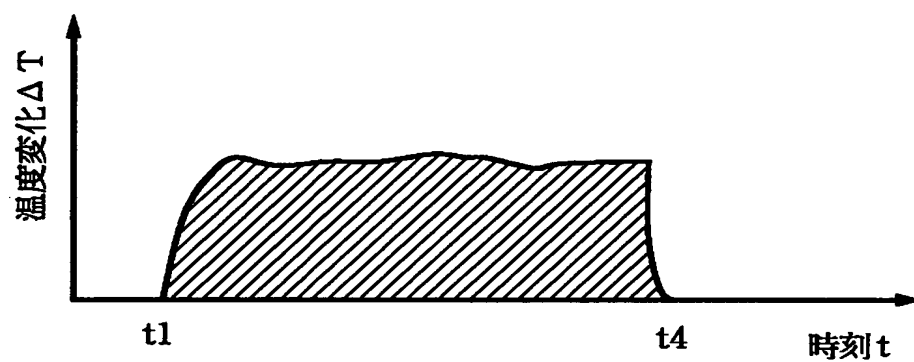


(b)

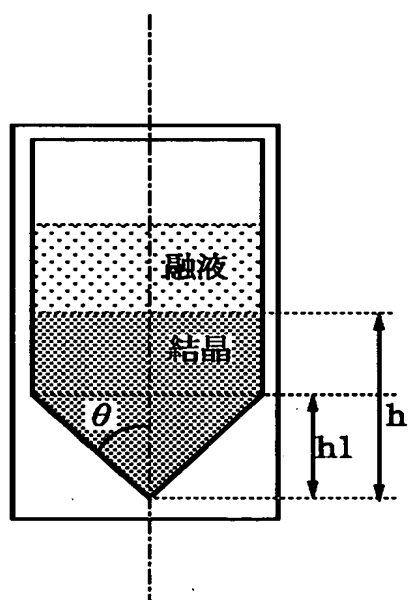
【図 1 0】



【图 1 1】



【图 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶の成長速度を測定しながら結晶の作製が可能で、るつぼ引き下げ速度を成長速度と一致するように制御することにより、過冷却領域を小さくして寄生結晶の発生を防止できる、結晶作製装置及び結晶作製方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る第一の結晶作製装置は、るつぼと該るつぼを取り囲むヒーターからなる結晶炉を備え、該るつぼを引き下げることで下方から冷却して結晶を作製する装置において、前記るつぼの温度変化を測定する手段と、前記温度変化を測定する手段から発せられた信号に基づき、前記結晶炉を制御する手段と、を具備したことを特徴とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名 キヤノン株式会社